






**WAXES FOR PRODUCING PRINTING INKS**

**Patent number:** WO0164799  
**Publication date:** 2001-09-07  
**Inventor:** SCHMALZL MANFRED (DE); SLUITER GABRIELE (DE)  
**Applicant:** CLARIANT GMBH (DE); SCHMALZL MANFRED (DE); SLUITER GABRIELE (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C09D11/02  
- **european:** C09D11/02B; C09D11/12; C09D123/04; C09D123/10; C09D191/06; C09D191/08  
**Application number:** WO2001EP01667 20010215  
**Priority number(s):** DE20001009754 20000301; DE20001063424 20001220

**Cited documents:**

 EP0890619  
 US5643984  
 EP0324077  
 DE4403478  
 US5591796  
more >>

**Report a data error here**

**Abstract of WO0164799**

The invention relates to the use of mixtures for producing printing inks. Said mixtures consist of: a) a homopolymerizate or copolymerizate of C2-C18-  $\alpha$ -olefins, which are produced by means of metallocene catalysis, and of decomposing waxes, which are prepared from polyolefins of longer chain lengths produced by means of metallocene catalysis, with one or more additional additives selected from the group comprised of: b) polytetrafluoroethylene having a molecular weight (Mn) ranging from 30,000 to 2,000,000 g/mol; c) a thermoplastic PTFE having a molecular weight (Mn) ranging from 500,000 to 10,000,000 g/mol whose particle size ranges from 1-100  $\mu$ m; d) amide waxes produced by reacting ammonia or ethylene diamine with saturated and unsaturated fatty acids; e) montan waxes including acid and ester waxes whose carboxylic acid has a carbon chain length ranging from C22 to C36; f) natural vegetable waxes; g) conversion products of sorbite (sorbitol) with saturated and/or unsaturated fatty acids and/or montan acids; h) synthetic hydrocarbons; i) paraffins and microcrystalline waxes which accrue during the refinery of petroleum; j) polar polyolefin waxes produced by oxidizing ethylene homopolymer and copolymer waxes or propylene homopolymer and copolymer waxes or by the grafting thereof to maleic anhydride; k) polyamides whose particle sizes range from 1-100  $\mu$ m; l) polyolefins, such as polyethylene, polypropylene or their copolymers of a high or low density having molecular weights (Mn) ranging from 10,000 to 1,000,000 g/mol whose particle sizes range from 1-100  $\mu$ m, and; m) agents which, in general, reduce the surface tension of liquids (wetting agents).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 028 713  
A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80106157.3

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 D 7/12**  
**C 08 L 91/06**

22 Anmeldetag: 10.10.80

30 Priorität: 20.10.79 DE 2942487

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.05.81 Patentblatt 81/20

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

72 Erfinder: Petz, Karl, Dr.  
Von-Richthofen-Strasse 10  
D-8901 Neusäss(DE)

72 Erfinder: Rieger, Klaus, Dr.  
Altvaterstrasse 3  
D-8906 Gersthofen(DE)

72 Erfinder: Steidl, Dieter  
Ulmenstrasse 8  
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

54 Lackmattierungsmittel auf Wachsbasis, Verfahren zu seiner Herstellung und Mattlacke.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyethylenwachs-Feinstpulvers mit einer Korngrößenverteilung von 99 Gew.-% < 15 Mikron für die Mattierung von Lacken. Ein derartiges Feinstpulver kann durch Mahlung nicht ohne weiteres erhalten werden, erfindungsgemäß gelingt die Herstellung jedoch, wenn man das Polyethylenwachs zusammen mit einem Amidwachs der Mahlung unterwirft.

**EP 0 028 713 A1**

BEZEICHNUNG GEÄNDERT

siehe Titelseite

Lackmattierungsmittel auf Wachsbasis und Verfahren zu  
seiner Herstellung

Durch Einarbeitung fester Stoffe in sehr feiner Verteilung in Anstrichmitteln erhält man Systeme, die das einfallende Licht diffus streuen. Der Brechungsindex des zugesetzten Mattierungsmittels soll demjenigen des Bindemittels nahekommen, so daß die  
5 Anwesenheit des Mattierungsmittels im Lackfilm bei durchfallendem Licht praktisch nicht zu erkennen ist.

Neben anorganischen Mattierungsmitteln ist die Verwendung von Wachsen unterschiedlicher Zusammensetzung zur Lackmattierung  
10 seit vielen Jahren bekannt (Handbuch der Nitrocelluloselacke, Kraus, Teil 2, Seite 116, Seifen - Öle - Fette - Wachse, 102. Jahrg. Nr. 6/1976, Seite 163). Üblicherweise mußten die Wachse aufgeschmolzen werden und durch Einarbeiten in den Lack oder das Lösemittel und Kaltrühren erhielt man frei fließende  
15 Dispersionen oder pastenartige Zubereitungen, mit denen man dann in gewünschter Weise die Lacke mattieren konnte. Dieses Verfahren war zeitaufwendig und risikoreich hinsichtlich einer Brandgefahr.

20 Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, sind seit einigen Jahren mikronisierte Kohlenwasserstoffwachse im Handel, die sich durch ihre leichte Einarbeitbarkeit ohne Zuhilfenahme von Wärme bewährt haben (Aufsatz "Mattierungsmittel für Lacke" in "Adhäsion", Novemberheft 1977; "Lacke und Lösemittel", Verlag Chemie,  
25 Seite 15). Eine Kombination mit Mattierungsmitteln auf anorganischer Basis ist durchaus üblich. Die Erfahrung mit wachsartigen Mattierungsmitteln hat gezeigt, daß besonders Polyäthylenwachseinstpulver mit einer Kornverteilung im Bereich um 10 bis 15  
30 Mikron als Obergrenze die von der Lackindustrie gestellten Anforderungen bestens erfüllen können und in mancher Hinsicht anders zusammengesetzten Mattierungsmitteln überlegen sind. Solche Feinstpulver sind z. B. in der DE-OS 2 713 550 beschrieben. Sie bestehen aus einem ternären Gemisch eines Polyolefinwachses mit

BAD ORIGINAL



- einem Esterwachs bzw. einem teilverseiften Esterwachs und einem
- Diester einer Monocarbonsäure mit einem Diol oder einem Monocarbonsäurediamid und werden durch Versprühen der Wachsschmelz-
- mischung und anschließende Sichtung auf eine Kornverteilung von
- 5 60 bis 80 % zwischen 1 bis 15 Mikron eingestellt.

- Ein derartiges Verfahren ist technisch aufwendig und damit teuer. Da es andererseits erfahrungsgemäß sehr schwierig ist, Polyolefinwachs durch mechanische Zerkleinerung in einem einzigen
- 10 Verfahrensschritt in den für die Lackmattierung notwendigen Korngrößenbereich überzuführen [Farbe und Lack, 80. Jahrg., Nr. 4 (1974)], war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Weg aufzuzeigen, der zu Feinstpulvern führt, die nicht nur den gewünschten Mattierungseffekt zu erreichen gestatten, sondern
- 15 darüber hinaus auch leicht in den zu mattierenden Lacken dispergiert werden können und die der so erhaltenen Lackoberfläche einen glatten, samtartigen Griff sowie gute Widerstandsfähigkeit gegen Verkratzen und das sog. "Blankreiben" geben.
- 20 Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Polyolefinwachs dann mühelos bis zur gewünschten Kornfeinheit durch Mahlen zerkleinern lassen, wenn man bei der Mahlung hartes und sprödes Amidwachs zusetzt.

- 25 Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung eines Lackmattierungsmittels auf Wachsbasis mit einer Korngrößenverteilung von 99 Gew.-% < 15 Mikron, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Polyolefinwachs vom durchschnittlichen Molekulargewicht 1 000 bis 9 000 und ein Amidwachs mit einem Fließ-/Tropf-
- 30 punkt von 130 bis 150 °C im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 10 : 90 einer gemeinsamen Mahlung unterwirft.

- Sie betrifft des weiteren die nach diesem Verfahren hergestellten Lackmattierungsmittel sowie Lacke, die solche Lackmattierungsmittel
- 35 mittel enthalten.

· Nach der erfindungsgemäßen Arbeitsweise gelingt es bei ener-  
· getisch vertretbarem Aufwand, die gewünschten Feinstpulver mit  
einer Korngröße von 99 Gew.-% < 15 Mikron in - bezogen auf die  
Einsatzmenge - praktisch quantitativer Ausbeute zu erhalten,  
5 ohne daß eine zusätzliche Sichtung erforderlich ist. Dies war  
nicht zu erwarten und ist als erheblicher technischer Fort-  
schritt anzusehen.

Was die Wirksamkeit der erfindungsgemäß hergestellten Feinst-  
10 pulver betrifft, so stellte sich heraus, daß der Amidwachsanteil  
in den Lackmattierungsmitteln zwar kaum zur mattierenden Wirkung  
beiträgt, jedoch Überraschenderweise die Einflüsse der Mattie-  
rungskomponente auf die Lackoberfläche durch Verbesserung des  
Gleiteffektes und die daraus resultierende Unempfindlichkeit  
15 gegenüber Verkratzungen merklich unterstützt. Dies ließ sich  
keineswegs vorhersehen. Es mußte vielmehr angenommen werden,  
daß das Amidwachs lediglich als Mahlhilfsmittel fungiere und  
seine Anwesenheit zumindest bei höheren Konzentrationen sich  
eher als nachteilig erweisen würde bezüglich Überstreichbar-  
20 keit und Haftung.

Unter Polyolefinwachsen, die den einen Bestandteil der erfin-  
dungsgemäßen Mattierungsmittel darstellen, werden Homo- und Co-  
polymerisate des Ethylens, Propylens und Butylens mit Schmelz-  
25 intervallen im Bereich von 90 bis 140 °C und einem Durchschnitts-  
molekulargewicht von 1 000 bis 9 000, vorzugsweise 2 000 bis  
4 000 verstanden. Bevorzugt sind Ethylen-Propylen-Copolymerisate  
mit Überwiegendem Ethylenanteil.

30 Geeignete Amidwachse sind Umsetzungsprodukte technischer Fett-  
säuren mit 12 bis 34, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen mit  
bivalenten aliphatischen Aminen mit 2 bis 6 C-Atomen, wie z. B.  
Ethylen-, Propylen- und Hexamethyldiamin, die Fließ-/Tropf-  
punkte von 130 bis 150, vorzugsweise 140 bis 145 °C aufweisen.  
35 Ein bevorzugtes Amidwachs ist Di-steaorylethyldiamid.



Für die gemeinsame Mahlung von Polyolefinwachs und Amidwachs sind beispielsweise Strahlmühlen oder mechanische Mühlen mit integrierter Sichtung geeignet.

- 5 Bei der Mahlung wird so vorgegangen, daß man die beiden Wachskomponenten in Pulver-, Granulat- oder Schuppenform entweder bereits gemischt oder vorteilhafter nebeneinander der Mühle zuführt. Das Gewichtsverhältnis von Polyolefinwachs zu Amidwachs liegt bei 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise bei 70 : 30  
10 bis 30 : 70 und insbesondere bei 60 : 40 bis 40 : 60.

- Das erfindungsgemäß gewonnene Feinstpulver läßt sich aufgrund seiner guten Dispergierfähigkeit ohne weiteres mit den üblichen Rührwerken oder Dissolvern kalt in die zu mattierenden Lack-  
15 systeme einarbeiten. Je nach gewünschtem Matteffekt, der, wie bereits erwähnt, im wesentlichen durch den Polyolefinwachs-Anteil in der Mischung bestimmt wird, reichen im Falle nicht pigmentierter Lacke Zusätze von 1 bis 4 Gew.-% des pulverförmigen Mattierungsmittels, bezogen auf das Lacksystem, aus. Bei pig-  
20 mentierten Anstrichstoffen sind höhere Mattierungszusätze notwendig. Eine Vordispergierung in den jeweils angewandten Löse-mitteln kann die Verteilung im Lack beschleunigen.

- Die nachstehenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung  
25 des Verfahrens und zeigen ferner den Einsatz der Verfahrensprodukte in einigen typischen Lack- bzw. Farzubereitungen. Die angegebenen Teile sind stets Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

30

- Einer Gegenstrom-Prallmühle, die aus einer Mahlzone und einem integrierten Windsichter besteht, werden stündlich 250 kg einer Wachsmischung zugeführt. Die Wachsmischung ist eine grobe 1:1-Mischung aus sprühkonfektioniertem Distearoyl-Ethylendiamid  
35 mit Partikelgrößen  $< 400 \mu$  und einem schnittgranulierten Polyethylenwachs (Aufbaupolyethylenwachs vom Molgewicht ca. 3 000, Tropfpunkt 122 bis 127 °C) mit Kantenlängen von 2 bis 4 mm.

- Die Produktaufgabe erfolgt über eine Dosierschnecke in den Windsichter. Von dort gelangen die Teilchen, die nicht den Feinheitsanforderungen genügen, durch zwei einander gegenüberliegende, mit Druckluft betriebene Injektoren in die Mahlzone. Sie prallen dabei frontal aufeinander und werden dadurch mikronisiert.

- Das aus der Mühle austretende Mahlgut wird mit der Luftströmung pneumatisch in einen Silo mit einem Belüftungsfiler ausgetragen.
- 10 Der Druckluftbedarf beträgt bei diesem Durchsatz  $34 \text{ Nm}^3/\text{min}$  bei 7 bar und  $20^\circ \text{C}$ . Die Rotordrehzahl des Sichters ist auf 4 000 UpM eingestellt. Nach einer Anfahrzeit von ca. 15 Minuten hat sich im die Mühle verlassenden Mahlgut das 1:1-Mischungsverhältnis der Mahlkomponten eingestellt. Nach der Coulter
- 15 Counter Analyse besitzt das gemahlene Produkt eine Gewichtsverteilung von über 99 % kleiner  $14 \mu$  und 50 % kleiner  $4,5 \mu$ .

#### Beispiel 2

- 20 In eine mechanische Sichtertermühle mit vertikaler Achse werden 69 kg/h der in Beispiel 1 verwendeten Wachsmischung über eine Dosierschnecke eingeführt. Die Mühle ist eine Kombination einer Prallschlägermühle mit einem Schaufelradsichter. Sie ist ausgerüstet mit einem tangentialen Materialeintrag und einem Frischluftonsaugkanal.
- 25

- Das bei der Mühlendrehzahl von  $4\,000 \text{ UpM}^{-1}$ , der Sichterzahl von  $2\,200 \text{ UpM}^{-1}$  und bei einem Luftdurchsatz von  $3\,100 \text{ m}^3/\text{h}$  aus der Mühle ausgetragene Feingut hat eine Partikelgrößenverteilung
- 30 von 99,5 %  $< 14,3 \mu$ . Die 50 %-Grenze liegt bei  $6,0 \mu$ .



Beispiel 3

Es wird ein Lackansatz hergestellt aus

- 5     15 Gew.-Teilen Kollodiumwolle (feucht), mittelviskos  
       10 Gew.-Teilen eines Cyclohexanonharzes (Ketonharz N der  
                          BASF AG),  
       8 Gew.-Teilen Dioctylphthalat,  
       2 Gew.-Teilen Rizinusöl,  
 10     35 Gew.-Teilen Butylacetat,  
       10 Gew.-Teilen n-Butanol,  
       10 Gew.-Teilen Ethylglykol und  
       10 Gew.-Teilen Toluol

- 15 in welchen man ein nach Beispiel 1 erhaltenes Mattierungsmittel  
      durch 30minütiges Rühren mit 3 000 UpM einarbeitet. Der Lack  
      wird auf Glasplatten in einer Naßfilmstärke von 30  $\mu$  aufge-  
      tragen. Nach 24stündigem Trocknen mißt man den Mattierungseffekt  
      mit dem Glanzmeßgerät nach Dr. B. Lange.

20

Wachszusatz in Gew.-%, bezogen auf Lack	0	0,25	0,5	1,0	2,0
Glanz nach 24 Stunden in %	100	46	35	28-	8

- 25 Ein Aufpolieren der lackierten Flächen (Belastung 750 g, 100 Bür-  
      stenstriche) ist nicht möglich.

Beispiel 4

- 30 Ein feuchtigkeitshärtender Polyurethanlack mit 42 % Feststoff-  
      gehalt (Beckocoat PU 428 der Firma HOECHST AG) wird wie in Bei-  
      spiel 3 angegeben mit dem nach Beispiel 1 erhaltenen Feinst-  
      pulver mattiert.

Wachszusatz in Gew.-%, bezogen auf Lack	0	0,25	0,5	1,0	2,0
Glanz nach 24 Stunden in %	100	87	75	60	40

Der Mattlackfilm ist nicht aufpolierbar.

BAD ORIGINAL



Beispiel 5

Ein säurehärtender Lack mit 40 % Feststoffgehalt (Beckurol HP 310 der Firma HOECHSTAG), dem auf 100 Teile Lackansatz als Härter

5 1 Teil p-Toluolsulfonsäure, gelöst in 19 Teilen n-Butanol, zugefügt werden, wird mit dem Polyethylenwachs-Feinstpulver nach Beispiel 1 mattiert. Die Lackfilme werden wie in Beispiel 3 angegeben geprüft. Sie sind nicht nachpolierbar.

10	Wachszusatz in Gew.-%, bezogen auf Lacksystem	0	0,25	0,5	1,0	2,0
	Glanz nach 24 Stunden in %	100	55	40	35	20

Beispiel 6

15

Zur Herstellung eines weiß-pigmentierten Mattlackes kam das Mattierungsmittel nach Beispiel 2 in folgender Rezeptur zum Einsatz, wobei man das Mattierungsmittel zunächst in die Weißpigmente einmischte, worauf diese Mischung gemeinsam mit dem

20 Binde- und Lösemittel auf einer Trichtermühle abgerieben wurde;

35 Gew.-Teile eines Leinölkalkydharnes mit 62 % Öl  
(Alftalat AL 650 der HOECHST AG),

30 Gew.-Teile Testbenzin,

25 15 Gew.-Teile Titandioxid,

9 Gew.-Teile gecoatete Kreide (Millicarb der Firma Plüss-Stauffer),

1 Gew.-Teil eines Sikkativs auf Co-Pb-Mn-Basis.

30 Die Prüfung der Lackfilme erfolgte wie in Beispiel 3 angegeben. Die Filme sind nicht nachpolierbar.

35	Wachszusatz in Gew.-%, bezogen auf Lack	0	5	10
	Glanz nach 24 Stunden in %	100	48	24



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Lackmattierungsmittels auf Wachsbasis mit einer Korngrößenverteilung von 99 Gew.-% <15 Mikron, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyolefinwachs vom durchschnittlichen Molekulargewicht 1 000 bis 9 000 und ein Amidwachs mit einem Fließ-/Tropfpunkt von 130 bis 150 °C im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 10 : 90 einer gemeinsamen Mahlung unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Amidwachs das Umsetzungsprodukt aus einer Fettsäure mit 12 bis 34 C-Atomen und einem bivalenten aliphatischen Amin mit 2 bis 6 C-Atomen ist.
3. Lackmattierungsmittel auf Wachsbasis, welches aus 10 bis 90 Gew.-% eines Polyolefinwachses vom mittleren Molekulargewicht 1 000 bis 9 000 und 90 bis 10 Gew.-% eines Amidwachses besteht und ein homogenes Feinstpulver mit einer Korngrößenverteilung von 99 Gew.-% <15 Mikron darstellt, erhalten nach Anspruch 1.
4. Verwendung von Amidwachsen aus einer Fettsäure mit 12 bis 34 C-Atomen und einem bivalenten aliphatischen Amin mit 2 bis 6 C-Atomen als Hilfsmittel bei der Mahlung von Polyolefinwachs vom mittleren Molekulargewicht 1 000 bis 9 000 zu einem Feinstpulver mit einer Korngrößenverteilung von 99 Gew.-% <15 Mikron für die Lackmattierung.
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Polyolefinwachs : Amidwachs 90 : 10 bis 10 : 90 beträgt.
6. Mattlacke, die ein nach Anspruch 1 hergestelltes Mattierungsmittel enthalten.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0028713

Nummer der Anmeldung

EP 80106157.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - A1 - 2 601 602</u> (BASF AG) + Gesamt; insbesondere Beispiel 3 + --	1-6	C 09 D 7/12 C 08 L 91/06
	<u>DE - A - 2 113 990</u> (VEB LEUNA- WERKE) + Gesamt; insbesondere Seite 2 + ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 09 D C 08 L 91/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X. von besonderer Bedeutung A. technologischer Hintergrund O. nichtschriftliche Offenbarung P. Zwischenliteratur T. der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E. kollidierende Anmeldung D. in der Anmeldung angeführtes Dokument L. aus andern Gründen angeführtes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		8. Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort <b>WIEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>16-01-1981</b>	Prüfer <b>PAMMINGER</b>